

Application News

No. L502

超临界流体色谱法
Supercritical Fluid Chromatography

通过 Nexera UC 离线 SFE-GC/MS 系统分析农产品中的残留农药

Analysis of Residual Pesticides in Agricultural Products Using Nexera UC Off-Line SFE-GC/MS System

日本于 2006 年颁布执行了日本肯定列表制度。该制度对 800 多种农药规定了最大残留限量标准。因此，需要进行包括样品预处理在内的性质各异的多农残同时分析。

在当前食品残留农药的分析中，通常使用 LC/MS 或者 GC/MS 对通过溶剂萃取法萃取出的农药进行分析。但是，溶剂萃取法不仅在预处理操作中需要花费大量的劳力和时间，还需要使用大量有机溶剂。

因为二氧化碳低极性、低粘度、高扩散，将超临界二氧化碳流体作为萃取溶剂，进行超临界流体萃取（Supercritical Fluid Extraction, SFE）。可以在短时间内进行萃取，并且与当前使用的有机溶剂相比，使用的有机溶剂量少，是一种环保型萃取方法。

本文向您介绍通过 Nexera UC 离线 SFE 系统从农产品中萃取出残留农药，然后使用 GC-MS 进行分析的示例。

■ 离线 SFE 系统

Off-Line SFE System

图 1 为 Nexera UC 离线 SFE 系统的运行原理。由图可知，将填充样品的萃取容器固定在 SFE 单元中，调节温度使容器达到 40℃（图 1A）。向萃取容器中注满超临界二氧化碳流体，保持流体停流状态下静态萃取目标成分（图 1B）。然后向萃取容器注入超临界流体进行动态萃取（图 1C）。在动态萃取时，将萃取物导入分析柱，然后使用馏分收集器回收包括目标成分的洗脱液（图 1D）。

■ 制备样品

Sample Preparation

作为农产品残留农药分析的预处理方法，QuEChERS 法操作简便、快速，因此得到广泛应用。但是，该方法不仅需要专用试剂盒，还包含多个步骤，像添加试剂、溶剂萃取、基质固相分散萃

取、离心分离。而本系统仅需将搅拌机粉碎的农产品 1 g 与脱水剂 *1 g 混合，再填入萃取容器即可（图 2）。因此，不仅提高了分析效率，降低了环境负荷，而且也避免了预处理中的人为失误。另外，使用专用的换架器，还能够进行最多 48 个样品的连续萃取和分析。

*“Miyazaki Hydro-Protect”专利第 3645552 号

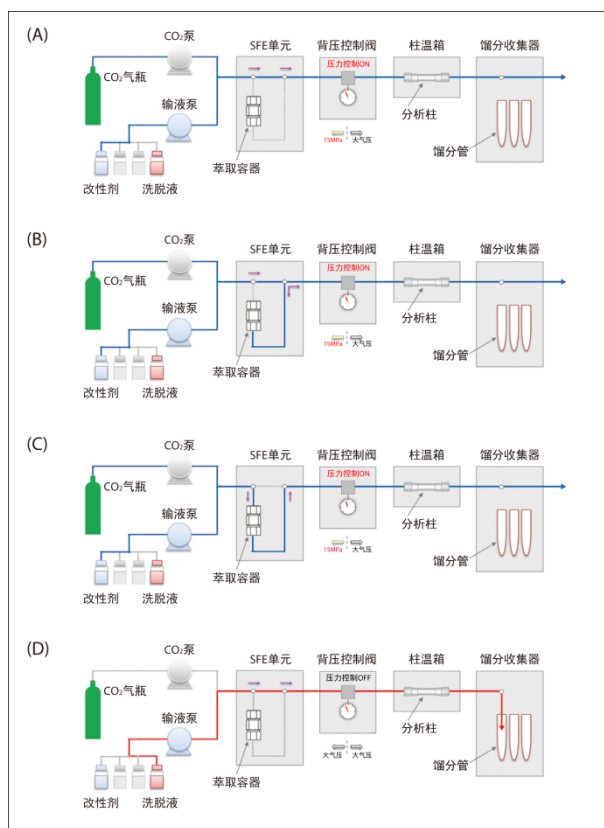


图 1 离线 SFE 的分析流程
Flow of Off-Line SFE Extraction

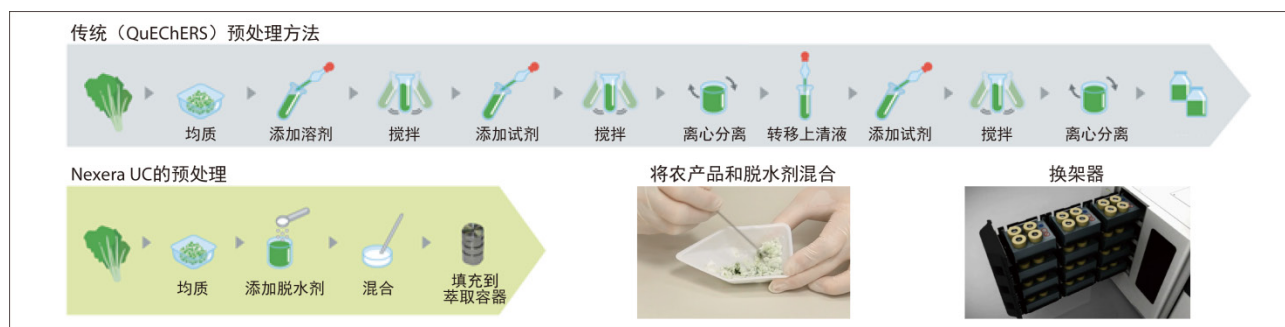


图 2 制备样品
Sample Preparation

表 1 分析条件
Analytical Conditions

[SFE]	Nexera UC SFE System	[GC-MS]	GCMS-TQ 8040
溶剂	: A) 超临界 CO ₂ 流体 B) 甲醇	色谱柱	: Rxi®-5Sil MS 30 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm
流速	: 5 mL/min	柱温	: 50 °C (1 min) → (25 °C/min) → 125 °C → (10 °C/min) → 300 °C (15 min)
萃取	: 8 min (静态模式 → 动态模式)	载气	: He (恒线速度模式)
萃取容器温度	: 40 °C	线性速度	: 47.2 cm/sec
背压调节器压力	: 15 MPa	进样模式	: 无分流 (进样时间 1.00 分钟)
分析柱	: Shim-pack VP-ODS (50 mm L × 4.6 mm I.D., 5 μm)	高压进样	: 250 kPa (1.5 min)
洗脱液	: 丙酮/己烷= 50/50 (2 mL/min, 2 min)	进样体积	: 1 μL
		接口温度	: 250 °C
		离子源温度	: 200 °C
		测定模式	: MRM
		循环时间	: 0.3 秒

糙米分析

Analysis of Brown Rice

向粉碎的糙米中添加 GC/MS 分析用农药的混合标准溶液（林纯药制造 PL2005 农药 GC/MS Mix I~VI, 7），样品加标浓度为 100 ng/g，并进行 SFE 分析。表 1 为分析条件。用洗脱液将得到的萃取液稀释到 2 mL，并使用 GC-MS 进行分析。图 4 为通过 GC-MS 得到的 MRM 色谱图。由图可知，301 种成分均得到了良好的重复性（定量浓度的相对标准偏差% RSD 不到 10%）和良好的回收率（70~120%）。表 2 为 301 种成分的重复性以及回收率。使用本系统进行分析，平均每个样品的自动萃取时间大约为 30 分钟，说明预处理步骤非常简单。

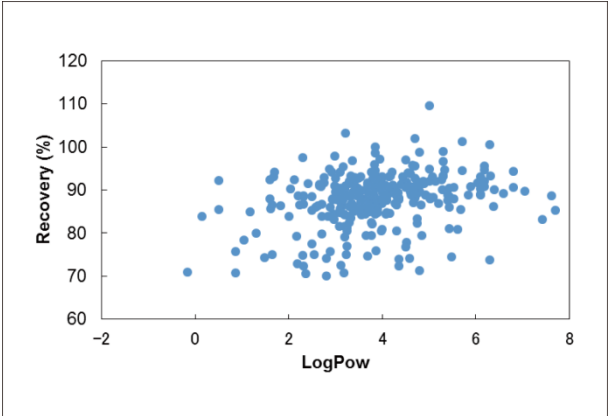


图 3 糙米分析的回收率
Recovery in Brown Rice Analysis

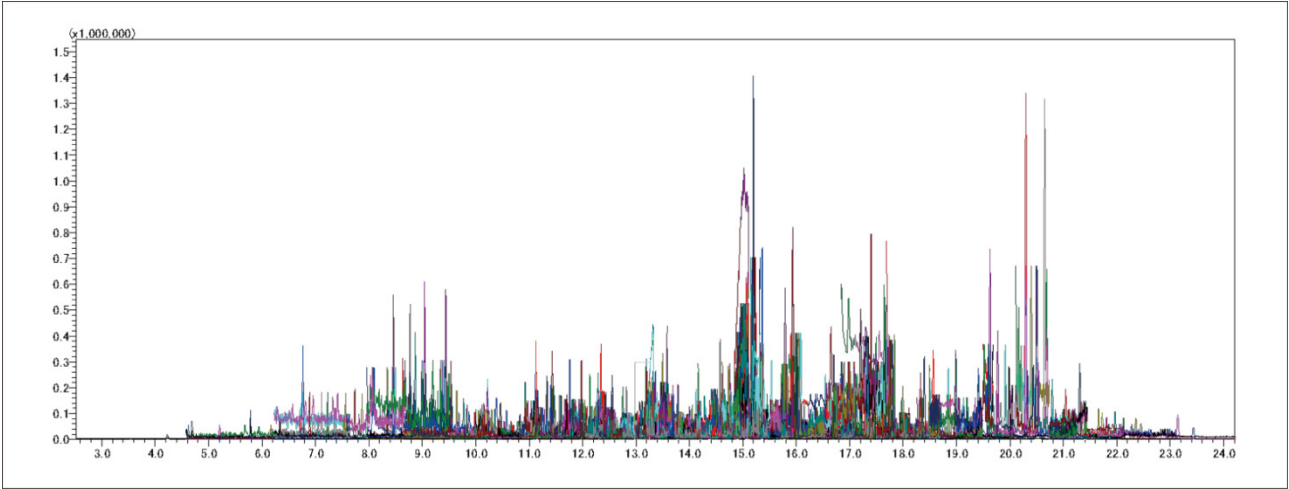


图 4 糙米萃取液的 MRM 色谱图
MRM Chromatogram of Extraction Liquid from Brown Rice

表 2 重复性以及回收率
Repeatability and Recovery

Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)	Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)
2-Phenylphenol	3.8	87.0	Azinphos-ethyl	5.3	84.3
Acetochlor	5.9	93.1	Azinphos-methyl	2.7	83.1
Acrinathrin-1	6.8	73.8	Benalaxyl	7.0	84.9
Acrinathrin-2	3.1	100.6	Benfluralin	5.2	90.1
Alachlor	3.6	88.7	Benfuresate	4.1	91.5
Allethrin-3,4	5.9	102.0	Benoxacor	3.2	90.8
Allidochlor	5.3	86.4	beta-BHC	5.3	87.8
alpha-BHC	4.6	88.9	beta-Endosulfan	6.5	90.7
alpha-Endosulfan	9.5	98.7	Bifenox	4.1	84.5
Ametryn	4.1	86.3	Bifenthrin	3.3	89.2
Anilofos	4.7	86.3	Biphenyl	3.5	80.5
Atrazine	4.8	86.7	Bromobutide	4.6	90.4
Azaconazole	5.5	70.5	Bromophos	5.4	90.1
Azamephipos	9.9	78.4	Bromophos-ethyl	6.0	86.6

表 2 重复性以及回收率（续）
Repeatability and Recovery (continued)

Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)	Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)
Bromopropylate	4.1	90.9	Diphenamid	5.7	79.3
Bromuconazole-1	3.7	80.5	Diphenylamine	3.1	91.5
Bromuconazole-2	5.3	77.1	Disulfoton sulfone	5.2	85.0
Bupirimate	7.9	86.8	Ditalimfos	3.2	90.1
Buprofezin	6.6	88.8	Dithiopyr	5.1	90.9
Butachlor	6.4	91.6	Edifenphos	3.5	95.9
Butafenacil	4.4	90.4	Endosulfan sulfate	6.9	95.4
Butamifos	3.8	90.1	EPN	3.8	88.0
Butylate	4.6	84.7	Epoxiconazole	3.7	83.9
Cadusafos	4.1	88.1	EPTC	4.3	81.6
Cafenstrole	5.1	91.1	Esprocarb	2.7	90.6
Captan	9.1	77.6	Ethalfuralin	5.3	93.3
Carbofuran	4.7	83.3	Ethion	3.4	93.1
Carbophenothion	2.9	91.5	Ethofumesate	5.7	91.4
Carfentrazone-ethyl	4.1	96.8	Ethoprophos	4.3	91.0
Chinomethionat	4.2	82.1	Etobenzanid	3.8	86.6
Chlomethoxyfen	5.8	89.8	Etofenprox	3.8	89.7
Chlorbenside	3.9	81.1	Etoxazole	8.2	87.9
Chlorbufam	4.2	84.7	Etridiazole	3.8	85.3
Chlorethoxyfos	4.6	90.3	Etrimfos	2.9	87.9
Chlorfenapyr	7.5	86.5	Famoxadone	5.4	71.2
Chlorfenson	7.7	91.4	Fenamidone	5.7	70.1
Chlorfenvinphos-(E)	4.4	91.2	Fenchlorphos	6.0	92.1
Chlorfenvinphos-(Z)	6.5	88.7	Fenitrothion	6.9	88.7
Chlormephos	3.1	89.6	Fenothiocarb	5.4	88.6
Chlorobenzilate	3.6	92.0	Fenoxanil	6.2	88.2
Chloroneb	6.0	95.0	Fenoxaprop-ethyl	4.1	90.5
Chlorothalonil	5.3	87.7	Fenoxycarb	6.9	84.4
Chlorpropham	4.9	88.5	Fenpropathrin	3.7	91.6
Chlorpyrifos	6.2	90.8	Fenpropimorph	4.7	76.8
Chlorpyrifos-methyl	5.1	90.5	Fenthion	3.6	79.5
Chlorthiophos-2	9.5	88.4	Fenvalerate-1	5.2	88.4
Chlorthiophos-3	2.8	92.8	Fenvalerate-2	4.2	95.0
Chlozolate	7.8	82.4	Fipronil	8.3	86.7
Cinidon-ethyl	4.3	88.8	Flamprop-methyl	6.6	85.7
Cinmethylin	9.9	94.5	Fluacrypyrim	6.8	97.0
Clomazone	4.2	88.6	Flucythrinate-1	4.0	92.8
Clomeprop	3.3	89.8	Flucythrinate-2	3.7	95.7
Crimidine	6.0	80.0	Flufenpyr-ethyl	1.8	98.0
Cyanofenphos	4.7	91.8	Flumiclorac-pentyl	5.8	91.8
Cyanophos	5.0	91.3	Flumioxazin	9.4	75.0
Cyflufenamid	8.4	89.6	Fluquinconazole	4.3	81.2
Cyfluthrin-1	5.1	95.6	Flusilazole	5.5	86.8
Cyfluthrin-2	3.5	94.6	Fluthiacet-methyl	3.8	79.5
Cyfluthrin-3	4.9	92.0	Flutolanil	9.6	87.8
Cyfluthrin-4	6.0	90.8	Fluvalinate-1	2.6	100.0
Cyhalofop-butyl	4.2	93.4	Fluvalinate-2	2.6	98.6
Cyhalothrin-1	9.1	90.6	Folpet	5.3	87.7
Cyhalothrin-2	4.5	94.4	Fonofos	3.8	91.7
Cypermethrin-1	2.8	99.0	Formothion	5.3	74.4
Cypermethrin-2	3.7	96.6	Fosthiazate-2	9.6	93.2
Cypermethrin-3	3.7	93.2	Furilazole	3.3	92.4
Cypermethrin-4	8.4	93.2	gamma-BHC	4.1	88.7
Cyprodinil	4.0	80.9	Halfenprox	2.3	85.4
delta-BHC	2.2	88.2	Hexaconazole	8.9	85.6
Deltamethrin-2	3.7	103.2	Indanofan	7.9	86.5
Dialifos	3.2	91.4	Indoxacarb	3.7	95.7
Di-allate-1	2.5	91.5	Iprobenfos	4.4	89.5
Di-allate-2	4.7	92.0	Iprodione	2.5	92.7
Diazinon	7.8	90.0	Iprodione metabolite	3.1	106.2
Dichlobenil	4.0	79.8	Isazofos	3.7	94.2
Dichlofenthion	5.2	92.1	Isocarboxophos	6.6	84.0
Dichlofluanid	3.3	87.2	Isofenphos	3.2	89.0
Dichlorvos	3.2	83.9	Isofenphos oxon	5.2	84.5
Diclobutrazol	5.2	87.0	Isoprocarb	4.5	86.6
Diclocymet-1	4.3	83.4	Isoprothiolane	7.5	86.1
Diclocymet-2	5.1	82.2	Isoxadifen-ethyl	5.0	90.5
Diclofop-methyl	4.4	91.0	Isoxathion	6.7	93.2
Diethofencarb	4.8	83.8	Kresoxim-methyl	7.0	89.7
Difenoconazole-1	5.5	74.0	Leptophos	3.5	93.3
Difenoconazole-2	5.2	72.4	Malathion	3.2	93.0
Diflufenican	4.4	94.3	MCPB-ethyl	3.5	90.3
Dimepiperate	2.5	87.8	Mecarbam	8.4	97.6
Dimethametryn	6.4	84.8	Mefenacet	4.5	75.1
Dimethenamid	5.4	88.8	Mefenpyr-diethyl	5.0	90.4
Dimethipin	9.9	70.9	Mepronil	4.2	79.5
Dimethylvinphos-(E)	4.5	86.8	Metalaxyl	7.0	86.6
Dimethylvinphos-(Z)	4.9	86.1	Methacrifos	5.9	92.3
Diniconazole	2.3	80.6	Methidathion	4.5	86.0
Dioxabenzofos	4.4	91.5	Methoprene	8.8	109.6
Dioxathion	5.4	88.6	Methoxychlor	3.1	90.6
Dioxathion deg.	4.4	86.1	Metolachlor	2.9	91.1

表 2 重复性以及回收率 (续)
Repeatability and Recovery (continued)

Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)	Compounds	Repeatability (%RSD, n=6)	Recovery (%)
Metominostrobin-(E)	9.6	72.4	Simazine	5.2	74.9
Metribuzin	6.5	75.1	Simeconazole	6.1	79.1
Mevinphos-1	9.9	92.3	Simetryn	5.0	74.1
Mevinphos-2	6.0	85.4	Spirodiclofen	4.6	94.1
Molinate	3.8	86.0	Sulfotep	3.9	92.9
Myclobutanil	5.9	75.7	Sulprofos	4.8	74.5
Naled	6.1	72.8	Swep	5.3	83.6
Nitralin	4.5	94.2	Tebufenpyrad	3.6	88.8
Nitrofen	8.1	88.9	Tebupirimfos	4.6	89.4
Nitrothal-isopropyl	2.4	90.2	Tecnazene	3.1	89.5
Oxabetrinil	3.4	91.7	Tefluthrin	4.5	90.1
Oxadiazon	3.9	94.7	Terbucarb	4.0	87.6
Oxpoconazole	6.4	74.7	Terbufos	3.8	77.9
Oxpoconazole-formyl deg.	9.9	88.9	Terbutryn	4.5	86.0
Oxyfluorfen	8.9	88.3	Tetrachlorvinphos	3.2	93.0
Paclobutrazol	7.5	72.6	Tetraconazole	7.8	84.3
Parathion	6.3	90.1	Tetradifon	5.9	89.5
Parathion-methyl	5.1	90.4	Tetramethrin-1	6.9	93.8
Penconazole	4.7	85.0	Tetramethrin-2	4.3	90.9
Pendimethalin	5.1	86.9	Thenylchlor	3.5	87.3
Pentoxazone	4.2	95.6	Thifluzamide	5.9	84.6
Permethrin-1	4.8	89.0	Thiobencarb	3.5	85.6
Permethrin-2	4.0	88.8	Tolclofos-methyl	3.9	90.6
Phenothrin-1	7.4	93.1	Tolfenpyrad	3.6	81.0
Phenothrin-2	2.5	90.2	Tolyfluanid	5.8	91.1
Phenthoate	2.4	91.7	Triadimefon	3.7	88.3
Phorate	4.1	75.9	Triadimenol-1	6.2	70.8
Phosalone	3.5	88.1	Tri-allate	5.3	91.2
Phosmet	4.2	84.5	Triazophos	4.7	89.9
Phosphamidon-1	8.6	75.8	Tribufos	6.2	90.6
Phosphamidon-2	6.6	70.8	Trichlamide	5.2	85.3
Picolinafen	4.0	90.4	Trifloxystrobin	5.9	90.7
Piperonyl butoxide	3.8	89.2	Trifluralin	3.2	92.5
Piperophos	3.5	88.9	Vinclozolin	4.2	89.6
Pirimiphos-methyl	5.7	90.8	XMC	3.9	86.5
Pretilachlor	5.6	89.8	Xylcarb	4.5	85.3
Procymidone	7.0	91.6	Zoxamide	3.6	82.6
Profenofos	5.6	94.1			
Prohydrojasmon-1	5.5	87.7			
Prohydrojasmon-2	8.7	88.6			
Prometryn	3.0	86.8			
Propachlor	4.4	88.0			
Propargite-1	9.3	101.3			
Propargite-2	9.5	94.5			
Propazine	4.0	97.1			
Propiconazole-1	6.7	89.4			
Propiconazole-2	3.2	88.3			
Propoxur	5.3	83.9			
Propyzamide	4.2	81.6			
Prothiofos	4.0	85.5			
Pyraclofos	5.1	94.1			
Pyraclostrobin	4.7	93.1			
Pyraflufen-ethyl	4.7	92.7			
Pyrazophos	4.2	92.8			
Pyrazoxyfen	9.4	91.2			
Pyributicarb	3.1	88.1			
Pyridaben	3.1	86.1			
Pyridaphenthion	5.4	84.2			
Pyrifeno-(E)	5.9	85.2			
Pyrifeno-(Z)	7.3	92.9			
Pyrimethanil	6.0	83.9			
Pyrimidifen	4.9	74.2			
Pyriminobac-methyl-(E)	3.9	88.6			
Pyriminobac-methyl-(Z)	5.2	88.6			
Pyriproxyfen	5.7	92.1			
Quinalphos	3.3	93.2			
Quinoxifen	3.2	87.1			
Quintozone	6.0	90.3			
Quizalofop-ethyl	3.0	86.9			
Resmethrin-1	6.2	88.5			
Resmethrin-2	3.3	86.1			
Silafluofen	3.7	88.6			



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2016 年 1 月